

## Prodн. of dispersion-reinforced metallic materials

**Publication number:** DE4418600

**Publication date:** 1995-11-30

**Inventor:** KIEBACK BERND PROF DR ING (DE); KUBSCH HEIDRUN DR RER NAT (DE); LOTZE GERD DR ING (DE); SAUER CHRISTA DR ING (DE)

**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)

**Classification:**

- **International:** C22C1/10; C22C1/10; (IPC1-7): B22F9/04; C22C1/09

- **European:** C22C1/10F

**Application number:** DE19944418600 19940527

**Priority number(s):** DE19944418600 19940527

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE4418600

The prodн. of dispersion-reinforced metallic materials by reactive grinding or mechanical alloying comprises: (i) grinding a metallic material with 20-80 vol.% reinforcing particles; and (ii) further grinding the ground material with the addn. of further matrix material in such an amt. that the final vol. compsn. between the matrix material and the reinforcing particles is reached.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**  
(10) DE 44 18 600 C 2

(51) Int. Cl. 6:  
**B 22 F 9/04**  
C 22 C 1/08

(21) Aktenzeichen: P 44 18 600.2-24  
(22) Anmeldetag: 27. 5. 94  
(43) Offenlegungstag: 30. 11. 95  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 3. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(23) Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

(27) Erfinder:

Kleback, Bernd, Prof. Dr.-Ing., 01219 Dresden, DE;  
Kubsch, Heidrun, Dr.rer.nat., 01189 Dresden, DE;  
Lotze, Gerd, Dr.-Ing., 01069 Dresden, DE; Sauer,  
Christa, Dr.-Ing., 01217 Dresden, DE

(66) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 46 27 959  
US 45 67 893  
US 42 92 079

(54) Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen, insbesondere Kupfer und Silber

(57) Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen durch Mahlen, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Mahlgang ein metallischer Werkstoff mit den einzelnen Ausgangselementen der Verstärkungspartikel gemahlen wird, wobei die Verstärkungspartikel in situ gebildet werden, so daß diese einen Volumenanteil von 20–80 Vol.-% einnehmen, und daß in einem zweiten Mahlgang das so entstandene Mahlgut unter weiterer Zugabe des metallischen Werkstoffs vermahlen wird.

DE 44 18 600 C 2

DE 44 18 600 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen, gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruches.

Werkstoffe mit höheren Festigkeiten, insbesondere mit hohen Härte- und Warmhärtewerten werden auf der Basis der gut leitfähigen Metalle Kupfer und Silber durch Dispersionsverstärkung mit keramischen Partikeln hergestellt. Die Festigkeit eines mit Partikeln verstärkten Werkstoffes hängt dabei vom mittleren Abstand der eingelagerten Partikel ab. Eine hohe Festigkeitssteigerung ist dabei durch einen kleinen Abstand zwischen den eingelagerten Partikeln erreichbar. Der mittlere Partikelabstand kann durch Erhöhung der Teilchenzahl verringert werden, eine damit verbundene, gleichzeitige Zunahme des Volumenanteils der Verstärkungsphase führt aber bei leitfähigen Matrixmaterialien zu einer stärkeren Verminderung der Leitfähigkeit. Eine Möglichkeit, die Verminderung der Leitfähigkeit zu begrenzen, ist die Verringerung der Teilchengröße, womit eine gleiche Teilchenanzahl bei geringeren Volumenanteilen erreicht wird. Damit die notwendigen Festigkeitssteigerungen erreicht werden, jedoch die Teilchengröße gering bleibt, sind bei Volumengehalten von etwa 3% Partikelgrößen im Nanometerbereich (um 20 nm) erforderlich. Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um derartige Werkstoffe mit Verstärkungspartikel im Nanometerbereich herzustellen.

Ein unter anderem aus der US-PS 4,627,959 bekanntes Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen ist das mechanische Legieren. Dabei werden vorhandene Partikel feindispers in ein Matrixmetall eingemahlen, wobei diese als Ausgangsmaterial schon in der erforderlichen Endgröße (Größenordnung 1 bis 1000 µm) vorliegen.

Eine andere Möglichkeit der Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen ist das Reaktionsmahlen, das zum Entstehen von neuen Phasen beim Mahlvorgang führt, die dann feindispers im Matrixmetall verteilt sind. Die Umsetzung hängt dabei von der Konzentration der eingesetzten Werkstoffe ab. Je höher die Menge der einzulagernden Partikel ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer dispersoiden Phase bei kürzeren Mahldauern. Kleinere Volumenanteile der Verstärkungspartikel erfordern deshalb sehr lange Mahldauern (bis zu 100 h), was energie- und zeitaufwendig ist. Es wurde verschiedentlich versucht, einen dispersionsverstärkten metallischen Werkstoff durch reines Erzeugen der Verstärkungsphase in nanokristalliner Struktur und anschließendem Vermahlen bzw. Vermischen mit dem Matrixmaterial herzustellen. Dabei neigen jedoch die Verstärkungspartikel zu Agglomerationen und ergeben dadurch Partikelgrößen im Bereich von Mikrometern. Außerdem werden beim Einmahlen oder auch Einmischen die Verstärkungspartikel durch das relativ weiche Matrixmetall eingehüllt, was deren weitere Zerkleinerung behindert. Dadurch entstehen dispersionsverstärkte metallische Werkstoffe mit Nestern aus Verstärkungspartikeln. Eine homogene Verteilung ist damit schwer zu erreichen.

Daneben sind weitere Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen bekannt. Beim Sprühkompaktieren (OSPREY-Verfahren) werden z. B. gleichzeitig unter Vakuum oder unter einer kontrollierten Atmosphäre Matrix- und Verstärkungsmaterialien versprüht, die anschließend auf einem Substrat erstarrten. Bei anderen bekannten Verfahren, z. B.

bei In-situ-Methoden entstehen die Verstärkungspartikel während des Prozesses in der metallischen Matrix, z. B. beim GLIDCOP-Verfahren bilden sich durch innere Oxidation im Basiswerkstoff Kupfer-Teilchen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während das MTX-Verfahren durch Verwirbelung einer Gu-Ti- und einer Cu-B-Schmelze TiB<sub>2</sub>-Partikel im Cu erzeugt. Beim XD-Verfahren werden die Ausgangselemente der Verstärkungspartikel mit dem Matrixmetall in Pulverform vermischt. Steigt die Temperatur der Mischung über die Schmelztemperatur der Matrix an, so entsteht durch eine exotherme Reaktion die dispersoide Phase. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie relativ kompliziert, teuer oder auf ganz bestimmte Werkstoffkombinationen ausgerichtet sind bzw. zu große Dispersoide (größer als 1 µm) erzeugen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen anzugeben, welches preiswert und einfach durchführbar ist und darüber hinaus zu Werkstoffen mit einer homogenen Verteilung der Dispersoide führt.

Diese Aufgabe ist durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst. Die Unteransprüche stellen vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist erreicht, daß dispersionsverfestigte, leitfähige Werkstoffe durch mechanisches Legieren bzw. Reaktionsmahlen mit geringen Gehalten an Dispersoiden hergestellt werden können. Diese Dispersoide können Karbide, Nitride, Boride oder Oxide sein. Dabei wird stets eine gute Homogenität der eingelagerten Teilchen und damit eine hohe Festigkeitssteigerung des hergestellten Werkstoffes erreicht. Dadurch, daß im ersten Schritt des Verfahrens Verstärkungspartikel mit hohen Volumenanteilen in einer metallischen Matrix während des Mahlprozesses *in situ* im nanokristallinem Zustand erzeugt werden, und daß in einem zweiten Schritt des Verfahrens ein Reduzieren des Volumengehaltes der Verstärkungspartikel unter Beibehaltung derer homogenen Verteilung in einem zweiten Mahlgang erfolgt, kann zum einen für kleine Partikelgehalte die Mahldauer beim Reaktionsmahlen entscheidend verringert und zum anderen eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden sowohl die Prozeßzeit als auch Energie gespart sowie die Qualität des hergestellten Produktes erhöht. Im ersten Mahlgang werden die Ausgangselemente der Verstärkungspartikel mit einem hohen Volumenanteil der zu bildenden Verstärkungsphase z. B. 20—80 Vol.-% (vornehmlich 50 Vol.-%), zusammen mit dem Matrixmetall gemahlen. Dadurch entsteht ein Werkstoff, bei dem in einer Matrix Verstärkungspartikel im nanokristallinen Zustand homogen verteilt sind. Die Größenordnung der Verstärkungspartikel liegt im Nanometerbereich. In einem zweiten Schritt des Verfahrens wird dieses nanokristalline Mahlgut mit dem Matrixwerkstoff in den gewünschten Zielzusammensetzungen gemischt und einer nochmaligen Mahlung zur homogenen Vermengung unterzogen. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung ist vorgesehen, daß der in diesem Schritt zugegebene Matrixwerkstoff kaltverfestigt ist, wodurch vermieden wird, daß der mit den Dispersoiden versehene Teil der Ausgangskomponente durch das weiche Metall umhüllt und dessen homogene Verteilung dadurch wesentlich erschwert wird. Wird ein kaltverfestigter Matrixwerkstoff eingesetzt, so werden die Dispersoide gleichmäßig verteilt und damit auch optimale Festigkeiten bei den entsprechenden Anteilen von Verstärkungspartikeln er-

reicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:  
Es wird ein Elektrolytkupfer mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm mit Titanpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 150 µm und reinem Kohlenstoff in einem derartigen Verhältnis gemischt, daß sich Titan und Kohlenstoff restlos zu 50 Vol.-% Titankarbid verbinden. In einer Planetenkugelmühle wird das Mahlgut in einem Stahlbehälter mit Stahlkugeln (Verhältnis Kugeln zu Mahlgut 10 : 1) 4 h unter Argon gemahlen. Dabei entsteht in Kupfer eingebettetes Titankarbid (TiC) mit einer röntgenographischen Teilchengröße von 10 nm. Dieses Mahlgut wird mit hartgemahlenem (kaltverfestigtem) Elektrolytkupfer, das ebenfalls in einer Planetenkugelmühle im Stahlbehälter und mit Stahlkugeln (Verhältnis Kugeln zu Mahlgut 10 : 1) 4 h unter Argon gemahlen worden ist, so versetzt, daß in der Gu-Matrix 3 Vol.-% TiC enthalten sind. Nach dem nochmaligen Mahlen unter den gleichen Mahlbedingungen entsteht als Ergebnis ein dispersionsverstärkter Gu-Werkstoff mit einer homogenen Verteilung der TiC-Partikel.

## Patentansprüche

25

1. Verfahren zur Herstellung von dispersionsverstärkten metallischen Werkstoffen durch Mahlen, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Mahlgang ein metallischer Werkstoff mit den einzelnen Ausgangselementen der Verstärkungspartikel gemahlen wird, wobei die Verstärkungspartikel in situ gebildet werden, so daß diese einen Volumenanteil von 20–80 Vol.-% einnehmen, und daß in einem zweiten Mahlgang das so entstandene Mahlgut unter weiterer Zugabe des metallischen Werkstoffs vermahlen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das im zweiten Schritt zugegebene Matrixwerkstoff kaltverfestigt ist.
3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der hergestellte dispersionsverstärkte metallische Werkstoff 0,5 bis 5 Vol.-% der Verstärkungspartikel aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkungspartikel Karbide, Nitride, Boride und/oder Oxide erzeugt werden.
5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixwerkstoff Kupfer oder Silber verwendet werden.

50

55

60

65

**- Leerseite -**